

# **Лекция 1**

## **Основы химической термодинамики**

- **Основные понятия химической термодинамики.**
- **Функции состояния системы.**
- **Первый закон термодинамики.**

## **ЦЕЛИ ЛЕКЦИИ**

**ОБУЧАЮЩАЯ:** сформировать знания об основах химической термодинамики, первом законе термодинамики и законе Гесса.

**РАЗВИВАЮЩАЯ:** расширить кругозор обучающихся на основе интеграции знаний, развить логическое мышление.

**ВОСПИТАТЕЛЬНАЯ:** содействовать формированию у обучающихся устойчивого интереса к изучению дисциплины.

## *Основные понятия химической термодинамики*

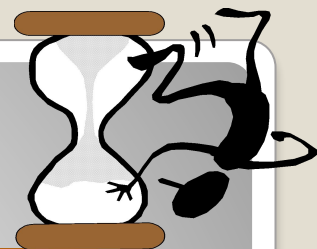


**Термодинамика - это наука, изучающая взаимные превращения различных видов энергии, связанные с переходом энергии в форме теплоты и работы.**

## **Основные понятия и термины**

**Термодинамическая система (ТД система) - это любой объект природы, состоящий из достаточно большого числа структурных единиц, в частности молекул, отделенных от других объектов природы реальной или воображаемой границей раздела.**





**Часть объектов природы, не входящих в систему, называется средой.**

**Важными характеристиками системы являются масса вещества ( $m$ ) и энергия ( $E$  или  $U$ ).**

Если система обменивается с окружающей средой энергией и массой, то она называется открытой.

Когда система обменивается с окружающей средой энергией, но не обменивается массой, ее называют закрытой.

Система которая не обменивается с окружающей средой массой и энергией в форме теплоты и работы называется изолированной.

# Классификация систем по характеру взаимодействия с окружающей средой



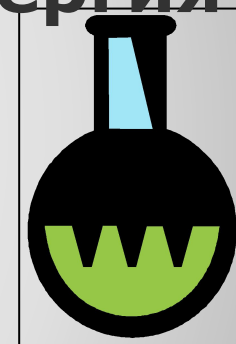
**Открытая  
система  
(живой  
организм)**

↔ энергия  
масса



**Закрытая  
система  
(запаянная  
ампула  
с  
лекарство  
м)**

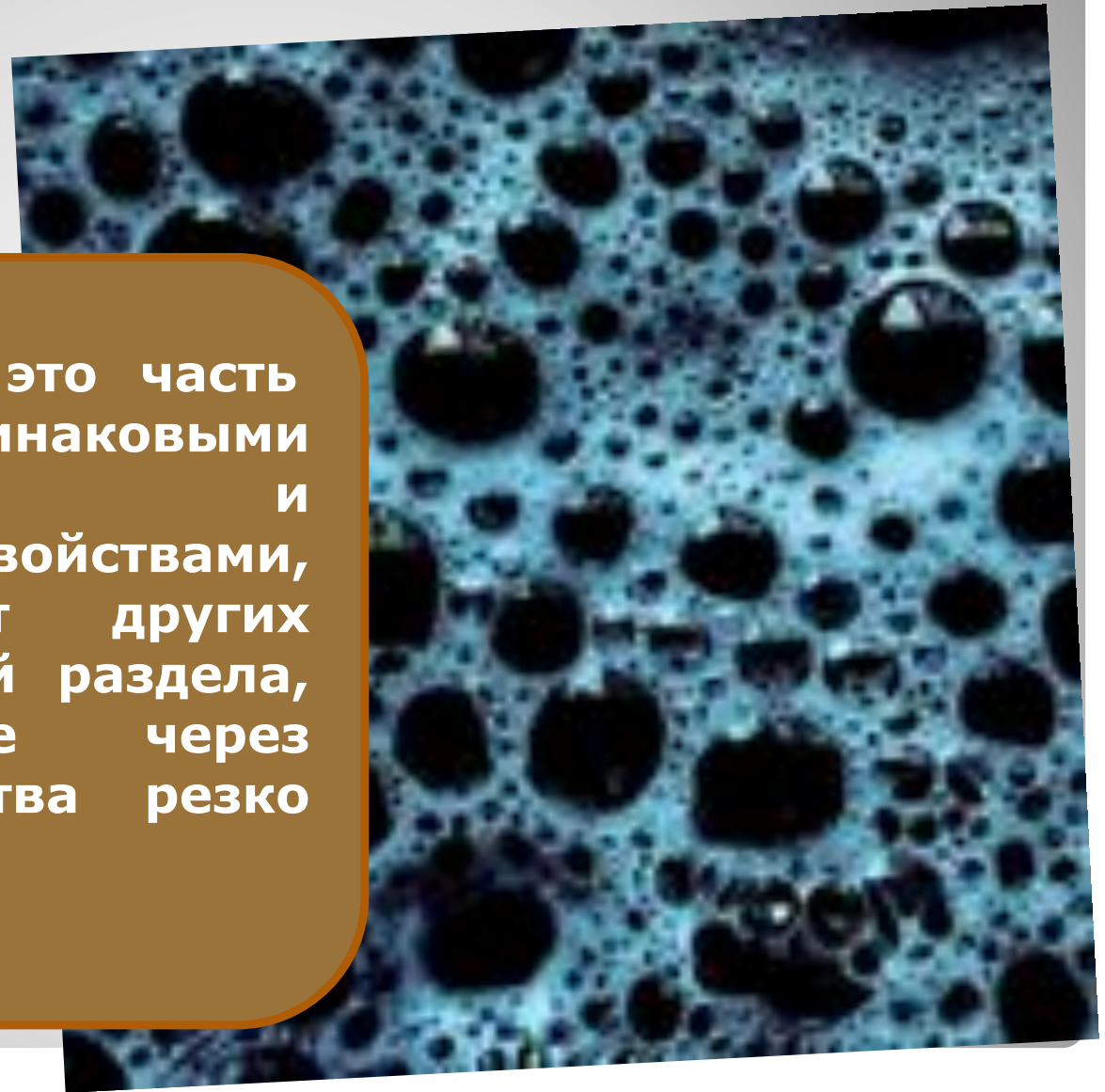
↔ энергия



**Изолирован  
ная  
система  
(термос)**

## Основные понятия химической термодинамики

Фаза - это часть системы с одинаковыми физическими и химическими свойствами, отделенная от других частей границей раздела, при переходе через которую свойства резко меняются.





*Основные понятия химической термодинамики*

**В зависимости от фазового состояния различают:**

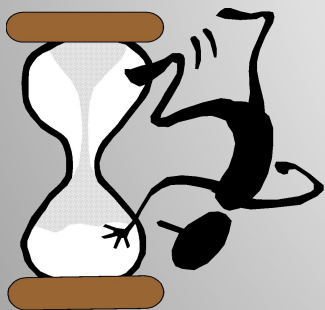


**1. Гомогенные системы. Это системы, в которых все компоненты находятся в одной фазе, и в них отсутствуют границы раздела. Пример: растворы глюкозы, солей, кислот.**

**2. Гетерогенные системы. Они состоят из нескольких фаз, отделенных границей раздела. Пример: эритроциты - плазма крови, живой организм.**

## Основные понятия химической термодинамики

- Термодинамические параметры - это совокупность физических величин, определяющих состояние системы: температура ( $t$ ), давление ( $p$ ), объем ( $V$ ), концентрация ( $c$ ).
- **Функциональная зависимость термодинамических параметров выражается уравнением состояния.**
- Для газообразных систем эти параметры связаны между собой уравнением Менделеева – Клапейрона:



$$p \cdot V = n(x) \cdot R \cdot T,$$

$$n(x) = m(x) / M(x) \text{ [моль]}$$

$$R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

$$p \cdot V = \frac{m(x)}{M(x)} \cdot R \cdot T$$

**Термодинамические параметры называются стандартными, если они определяются при стандартных условиях.**

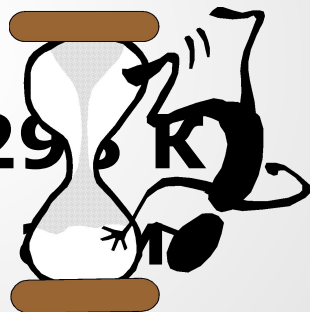
**К стандартным условиям относят:**

$$t = 25^{\circ}\text{C} \text{ или}$$

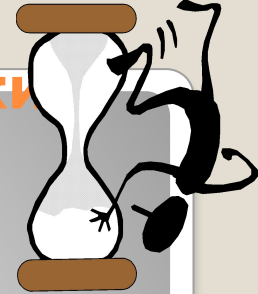
$$T = (t^{\circ}\text{C} + 273) = 298 \text{ K}$$

$$p = 101,3 \text{ кПа} = 1 \text{ атм}$$

$$C(x) = 1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$$



## Основные понятия химической термодинамики



В зависимости от того, какой из параметров состояния при протекании термодинамического процесса остается постоянным, различают следующие термодинамические процессы:

*изотермический* ( $T = \text{const}$ ),

*изобарный* ( $p = \text{const}$ ),

*изохорный* ( $V = \text{const}$ ),

*адиабатический* ( $Q = \text{const}$ ).

В термодинамике для определения изменения энергии системы пользуются различными энергетическими характеристиками, которые называются термодинамическими функциями состояния системы.



*Функции состояния системы*

## К термодинамическим функциям системы относятся:

1. Внутренняя энергия ( $U$ ).

2. Энтальпия ( $H$ ).

3. Энтропия ( $S$ ).

4. Энергия Гельмгольца ( $F$ ).

5. Энергия Гиббса (свободная энергия) ( $G$ ).

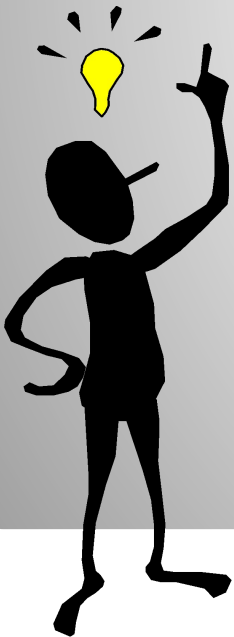
6. Химический потенциал ( $\mu$ ).



# 1. Внутренняя энергия (U)

## **Внутренняя энергия системы**

**складывается из кинетической энергии движения молекул или атомов, образующих систему, потенциальной энергии их взаимодействия и внутримолекулярной энергии.**



# Внутренняя

# энергия (U):

Абсолютное значение внутренней энергии измерить невозможно, поэтому измеряют ее приращение:



$$\Delta U_{\text{системы}} = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}$$

Бесконечно малое изменение  $U$  является полным дифференциалом  $dU$ .



Внутренняя энергия есть функция состояния системы, приращение которой ( $\Delta U$ ) равно теплоте, поступающей в систему при изохорном процессе ( $\Delta V = \text{const}$ ).



**$\Delta U = Q_v$** , где  $Q_v$  - теплота изохорного процесса.

**$\Delta U$  - кДж/моль или кДж· моль<sup>-1</sup>**



## Единицы измерения энергии:

**Джоуль =**

**Дж**

Так как Дж очень маленькая величина, обычно используют кДж.

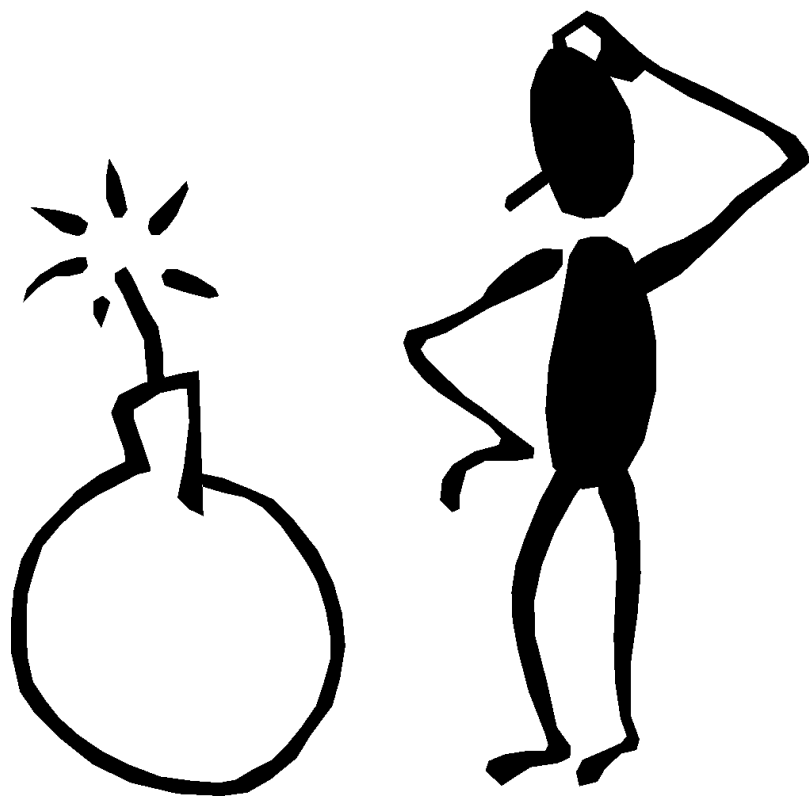
**калория = кал    1 кал =  
4.184 Дж**

$$\frac{1 \text{ кал}}{4.184} \\ \text{Дж}$$



**Коэффициент пересчета!**

# Первый закон термодинамики



Первый закон термодинамики является постулатом: он не может быть доказан логическим путем, а вытекает из суммы человеческого опыта. Большая роль в обобщении эмпирического опыта при открытии закона принадлежит Г.К. Гессу, Р. Майеру, Джоулю, Гельмгольцу.

# Теплота и работа: приращение внутренней энергии

$$\pm Q = \Delta U$$

$\pm W$

Работа, совершаемая  
системой (+)  
или (-) над системой.

Внутренняя энергия  
система  
Теплота  
получаемая (+)  
или отданная (-)  
системой.

**Теплота ( $Q$ ) - форма передачи энергии, посредством хаотического столкновения частиц соприкасающихся систем, системы и среды.**

$$Q = C \cdot \Delta T \text{ [Дж]}, \text{ где}$$

**$C$  - молярная теплоемкость [Дж моль/К].**

## *Первый закон термодинамики*

**Работа ( $W$ ) - форма передачи энергии от системы в окружающую среду или другой системе, посредством упорядоченного взаимодействия частиц, вызванная преодолением сопротивления.**

***Простейшей работой* является работа расширения идеального газа в цилиндре с поршнем (открытая система):  $W = p \Delta V$ .**

## 2. Энтальпия (H)

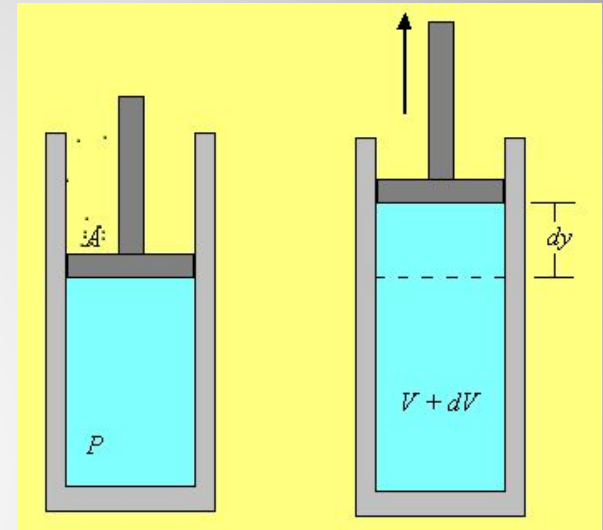
Энтальпия (от греч. entalpio - нагреваю) - это часть внутренней энергии системы, которая может совершить полезную работу.

Теплота расширения в изобарном процессе:

$W = p \cdot \Delta V$ , где

$\Delta V$  - изменение объема системы,

$$\Delta V = V_2 - V_1$$



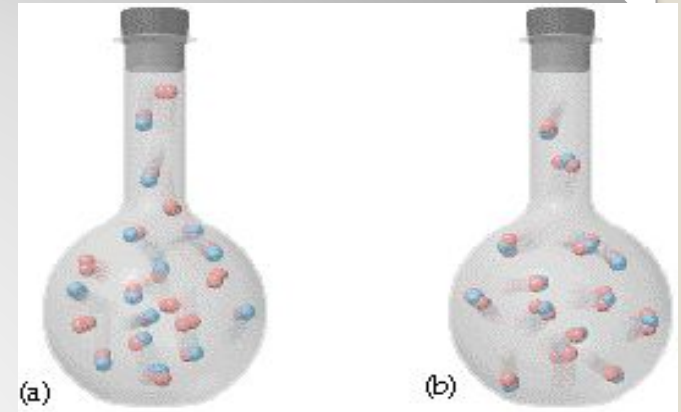
# Энтальпия

**(H):** Абсолютное значение энтальпии измерить невозможно, поэтому измеряют ее приращение:  $\Delta H_{\text{системы}} = H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}}$

$$\Delta H = C_p \Delta T$$



# Энтропия ( $S$ )



**Энтропия ( $S$ ) характеризует связанную энергию. В реальных необратимых системах только часть энергии превращается в работу, другая часть энергии является как бы связанной. Мера неупорядоченности системы.**

## 5. Свободная энергия Гиббса (G)

Энергия Гиббса (G) - это часть потенциальной энергии реагирующих веществ, которая может быть использована для осуществления полезной работы.

При протекании изобарно-изотермических процессов:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

**1. При  $\Delta H > 0$  ,  $\Delta S > 0$  , процесс протекает самопроизвольно только при высоких температурах.**

**2. При  $\Delta H > 0$  ,  $\Delta S < 0$  , процесс самопроизвольно не протекает ни при каких температурах.**

**3. При  $\Delta H < 0$  ,  $\Delta S > 0$  , процесс самопроизвольно протекает при любых температурах.**

**4. При  $\Delta H < 0$  ,  $\Delta S < 0$  , процесс самопроизвольно протекает только при низких температурах.**

